

Квантовые биения в радикальных парах

В.А.Багрянский, В.И.Боровков, Ю.Н.Молин

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3, факс (383)330–7350*

Рассмотрены возможности использования явления квантовых биений в спин-коррелированных радикальных парах для исследования свойств короткоживущих (с временами жизни вплоть до единиц наносекунд) радикалов в жидких растворах. Проанализированы теоретические подходы к описанию этого явления и современные экспериментальные данные.

Библиография — 82 ссылки.

Оглавление

I. Введение	535
II. Природа квантовых биений в радикальных парах и их регистрация	536
III. Теория квантовых биений в рекомбинационной люминесценции спин-коррелированных ион-радикальных пар	539
IV. Спектроскопия квантовых биений в радикальных парах	541
V. Заключение	547

I. Введение

Вслед за открытием во второй половине 1960-х гг. явления химической поляризации ядер в течение короткого времени было обнаружено влияние на протекание радикальных реакций в растворах внешних магнитных полей, резонансного СВЧ-излучения и сверхтонких взаимодействий (магнитный изотопный эффект). Новую область исследований, изучающую влияние динамики спинов и магнитных моментов электронов и ядер на элементарные химические реакции, специалисты для краткости называют «спиновой химией» или «динамической спиновой химией». С современными достижениями, возможностями и особенностями этой области науки можно ознакомиться по монографиям^{1–4} и обзорам^{5–21}.

В основе большинства изучаемых спиновой химией явлений и развиваемых методов исследования лежат динамические, т.е. не связанные с парамагнитной релаксацией, переходы между состояниями спинов электронов радикальной

пары (РП), рожденной в когерентном (синглетном или триплетном) спиновом состоянии. Эти динамические переходы (квантовые биения) аналогичны квантовым биениям в других объектах, что позволяет рассматривать спиновую химию в одном ряду с другой новой научной областью — фемтохимией — и с некоторыми спектроскопическими методами исследования, в которых также проявляется квантовая интерференция. И в спиновой химии, и в фемтохимии квантовые биения в заселенностях состояний реагентов модулируют выход продуктов реакции. Описание этих явлений требует учета необычного для химии понятия — фазы осциллирующей волновой функции, что предоставляет принципиально новые возможности для управления реакцией, изменяя внешними воздействиями фазовые соотношения в волновом пакете. Кроме того, частотный анализ квантовых биений дает информацию о свойствах реагирующих частиц и открывает для исследователя новые экспериментальные возможности.

В рамках большинства экспериментальных подходов, используемых в спиновой химии, анализируются усредненные по времени проявления спиновой эволюции РП. Типичным примером могут служить измерения магнитного эффекта, т.е. зависимости выхода конечных продуктов радикальных реакций от напряженности магнитного поля. Поле влияет на положение уровней энергии спинов и, как следствие, на эволюцию спинового состояния РП. Благодаря спиновой селективности реакции это приводит к изменению выхода продуктов при изменении напряженности магнитного поля. Изменение выхода продуктов при этом является интегральным «отпечатком» особенностей эволюции во времени спинового состояния РП.

Разработка импульсных методов генерации радикальных пар и регистрирующей аппаратуры с наносекундным временным разрешением сделало возможным наблюдение проявлений квантовых осцилляций спинового состояния РП в реальном времени. В настоящем обзоре рассмотрены методы регистрации квантовых биений, основанные на рекомбинационной люминесценции РП, а также современные результаты, полученные этими методами.

В.А.Багрянский. Доктор физико-математических наук, заместитель директора ИХКиГ СО РАН. Телефон: (383)333–2381, e-mail: vbag@kinetics.nsc.ru

Область научных интересов: спиновая химия, радиационная химия, спектроскопия магнитного резонанса.

В.И.Боровков. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (383)330–9792, e-mail: borovkov@kinetics.nsc.ru

Область научных интересов: ион-радикалы, спиновые и магнитные эффекты, химическая кинетика.

Ю.Н.Молин. Академик, советник РАН. Телефон: (383)333–1607, e-mail: molin@kinetics.nsc.ru

Область научных интересов: свободные радикалы, спиновая химия, химическая радиоспектроскопия, радиационная химия.

Дата поступления 9 апреля 2007 г.

II. Природа квантовых биений в радикальных парах и их регистрация

1. Качественная модель

Возникновение динамических синглет-триплетных переходов в спин-коррелированных РП обусловлено квантовой природой электронных спинов. Спин-коррелированные пары образуются при разрыве химической связи или при ионизации молекулы. При этом суммарный спин неспаренных электронов не меняется: пара образуется в синглетном или триплетном состоянии, соответствующем спиновому состоянию предшественника.

Появление квантовых биений связано с тем, что синглетное и триплетные состояния РП не являются стационарными, т.е. представляют собой суперпозицию нескольких состояний с определенными значениями энергии. Это происходит благодаря спин-орбитальному и сверхтонкому взаимодействиям в радикалах. Квантовые биения присущи любой системе, состояние которой является когерентной суперпозицией стационарных состояний.^{22, 23} В простейшем случае для начального состояния квантовой системы

$$|\Psi(0)\rangle = c_a|a\rangle + c_b|b\rangle,$$

являющегося суперпозицией двух векторов ее стационарных состояний $|a\rangle$ и $|b\rangle$ с энергиями E_a и E_b соответственно (c_a и c_b — постоянные), в произвольный момент времени $t > 0$ состояние системы будет описываться вектором

$$|\Psi(t)\rangle = c_a|a\rangle e^{-iat} + c_b|b\rangle e^{-ibt}, \quad (1)$$

где $a = E_a/\hbar$, $b = E_b/\hbar$. Пусть x — оператор некоторой наблюдаемой величины, явно не зависящий от времени. Его среднее значение в состоянии (1) равно

$$\langle x(t) \rangle = \langle \Psi(t) | x | \Psi(t) \rangle = |c_a|^2 x_{aa} + |c_b|^2 x_{bb} + 2|c_a^* c_b x_{ab}| \cos[(a-b)t + \varphi]. \quad (2)$$

Первые два слагаемых в правой части уравнения (2) представляют собой средневзвешенное значение x , а последнее слагаемое — интерференционный член, осциллирующий с частотой перехода между состояниями a и b (здесь φ — относительная фаза комплексных коэффициентов c_a и c_b). Если начальное состояние содержит более двух векторов стационарных состояний, осцилляции среднего значения физической величины содержат несколько частот.

Простейшим примером, демонстрирующим квантовые биения в радикальной паре, может служить пара радикалов, не взаимодействующих друг с другом и отличающихся лишь значениями изотропных g -факторов. В сильном магнитном поле стационарные состояния пары имеют энергии, приведенные на рис. 1. Два из них (с энергиями E_1 и E_4) представляют собой триплетные состояния пары T_+ и T_- , тогда как два других (E_2 и E_3) содержат с равным весом спиновые состояния S и T_0 . Это означает, что рождение пары, скажем, в синглетном состоянии приведет к когерентному заселению двух уровней E_2 и E_3 . При этом возникнут синглет-триплетные осцилляции с частотой

$$\omega = \frac{\beta B}{\hbar} (g_1 - g_2),$$

соответствующей разнице энергий E_2 и E_3 . Если в радикалах имеются также изотропные сверхтонкие взаимодействия (СТВ), частоты осцилляций определяются соотношением

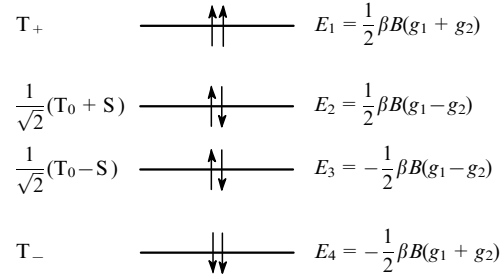


Рис. 1. Схема уровней энергии в сильном магнитном поле для радикальной пары, в которой радикалы имеют разные g -факторы.

$$\omega = \frac{\beta B}{\hbar} (g_1 - g_2) + \sum_{i1} a_{i1} m_{i1} - \sum_{i2} a_{i2} m_{i2},$$

где β — магнетон Бора, B — индукция внешнего поля, g — значение g -фактора, a_i — константа СТВ с i -ым ядром, m_i — проекция спина i -го ядра на поле, индексы 1 и 2 относятся к разным радикалам пары.

Наглядный образ биений для РП в постоянном магнитном поле, напряженность которого значительно превышает СТВ в радикалах пары, дает векторная диаграмма, приведенная на рис. 2. Пара, рожденная в синглетном (S) спиновом состоянии, соответствует на векторной диаграмме антипараллельной ориентации спинов радикалов (рис. 2,а). В дальнейшем в сильном магнитном поле спины прецессируют вокруг направления поля. Однако частоты прецессии спинов могут быть различными вследствие различия в значениях «внутренних полей», связанных с различием спин-орбитального и сверхтонкого взаимодействий в радикалах. В результате пара периодически попадает в T_0 -состояние, в котором векторная сумма спинов не равна нулю и лежит в перпендикулярной к полю плоскости (рис. 2,б).

2. Квантовые биения в рекомбинационной люминесценции

Возможность экспериментального наблюдения квантовых осцилляций в РП обусловлена зависимостью выхода продуктов рекомбинации радикалов пары от значения их суммарного спина в момент рекомбинации. Это означает, например, что наблюдение за изменением во времени ско-

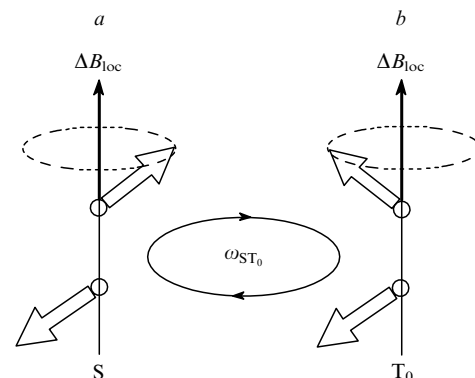
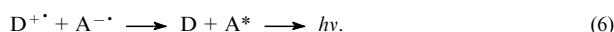
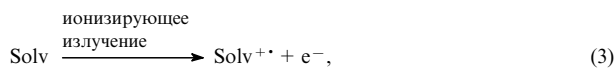


Рис. 2. Векторная диаграмма, поясняющая возникновение $S-T_0$ -осцилляций спинового состояния радикальной пары в сильном магнитном поле.

Осцилляции возникают благодаря разнице ларморовских частот прецессии электронных спинов в разных локальных магнитных полях.

рости образования продукта синглетной рекомбинации дает возможность следить за осцилляциями заселенности синглетного состояния РП.

Наиболее продуктивными для наблюдения квантовых биений в спиновом состоянии РП оказались эксперименты, в которых регистрируется рекомбинационная люминесценция ион-радикальных пар, порожденных воздействием импульса ионизирующего излучения на неполярные растворы доноров и акцепторов электронов. Образование таких пар и их рекомбинация могут быть представлены следующей схемой:



В разбавленных растворах доноров (D) и акцепторов (A) электронов под действием радиации на первой стадии (3) происходит ионизация молекул растворителя (Solv). В результате образуется первичная РП, состоящая из электрона и дырки растворителя ($\text{Solv}^{+\cdot}/e^{-}$). Поскольку молекула растворителя перед ионизацией находилась в синглетном спиновом состоянии, то и образованная в результате ионизации первичная РП находится в синглетном состоянии.

Эта корреляция сохранится и во вторичных парах ($D^{+\cdot}/A^{-\cdot}$), если скорости реакций (4) и (5) выше скорости синглет-триплетного перехода. Чтобы наблюдать за спиновым состоянием этой пары посредством рекомбинационной люминесценции, донор или акцептор электронов должен быть люминофором с достаточно коротким временем флуоресценции. Тогда рекомбинация (6) радикальной пары в синглетном спиновом состоянии, дающая синглетно-возбужденный продукт A^* (или D^*), будет сопровождаться высвечиванием кванта флуоресценции. Как следствие, динамические синглет-триплетные переходы, вызывающие осцилляции заселенности синглетного состояния, будут вызывать модуляцию кинетики рекомбинационной флуоресценции. Продукт же рекомбинации пар в триплетном состоянии обычно в растворе не дает заметной фосфоресценции.

Растворы в неполярных растворителях наиболее удобны для такого типа экспериментов по нескольким причинам. Во-первых, в неполярной среде ион-радикалы в первичной РП образуются на расстояниях меньше радиуса Онгагера. Поэтому они рекомбинируют преимущественно геминально, т.е. именно с теми партнерами, с которыми имеется спиновая корреляция. Во-вторых, энергия сольватации рекомбинирующих ион-радикалов в неполярной среде минимальна, что благоприятствует достаточному для люминесценции энерговыделению при рекомбинации.²⁴ Кроме того, вследствие сильного кулоновского притяжения рекомбинация происходит при первой же встрече ион-радикалов независимо от их спинового состояния. Поэтому практически отсутствуют эффекты повторных контактов,¹ и скорость образования синглетно-возбужденных продуктов рекомбинации (6) можно представить как произведение скорости рекомбинации на заселенность синглетного состояния РП. Это существенно упрощает задачу анализа кинетики рекомбинационной люминесценции с целью выделения из нее квантовых биений, связанных с синглет-триплетными переходами в спиновом состоянии РП. И наконец, партнеры РП рождаются и проводят большую часть времени на значительном расстоянии друг от друга. В этих условиях влиянием диполь-дипольного и обменного взаимодействий между партнерами можно пре-

небречь, что также существенно упрощает теоретическое описание спиновой эволюции радикальных пар.

3. Методы и аппаратура

Успех в наблюдении квантовых биений был во многом обусловлен использованием счета отдельных фотонов²⁵ для регистрации рекомбинационной флуоресценции. Этот метод позволяет регистрировать флуоресценцию с высоким временным разрешением и в большом динамическом диапазоне интенсивностей ($> 10^5$). Для регистрации квантовых биений применяют как радиоактивные источники быстрых электронов,^{13, 14, 17, 26–48} так и управляемые источники ионизирующего излучения.^{13, 14, 17, 41, 49–66} Во втором варианте производительность установок может быть значительно выше.

В методиках, использующих регистрацию рекомбинационной флуоресценции, при достаточно коротком времени жизни возбужденного состояния продукта рекомбинации фактически регистрируется не кинетика накопления продукта спин-зависимой реакции, а производная от нее. Это позволяет более отчетливо регистрировать квантовые биения. Аналогию можно найти в радиоспектроскопии: именно при переходе к фазовому детектированию, регистрирующему производную сигнала, улучшается разрешение и отношение сигнал/шум. Очевидно, что соответствующая математическая обработка данных других методик также позволит наблюдать квантовые биения в реакциях спин-коррелированных РП. Дополнительные преимущества при интерпретации результатов эксперимента получаются, если анализировать не саму кинетику рекомбинационной флуоресценции, а зависимость от времени отношения значений интенсивностей флуоресценции в магнитном поле и без него (см. ниже). Это отношение получило название времяразрешенного магнитного эффекта (ВМЭ).

В качестве примера экспериментальной установки для исследования ВМЭ на рис. 3 приведена блок-схема рентгеновского флуориметра (сконструирован в ИХКиГ СО РАН), с помощью которого были получены многие обсуждаемые

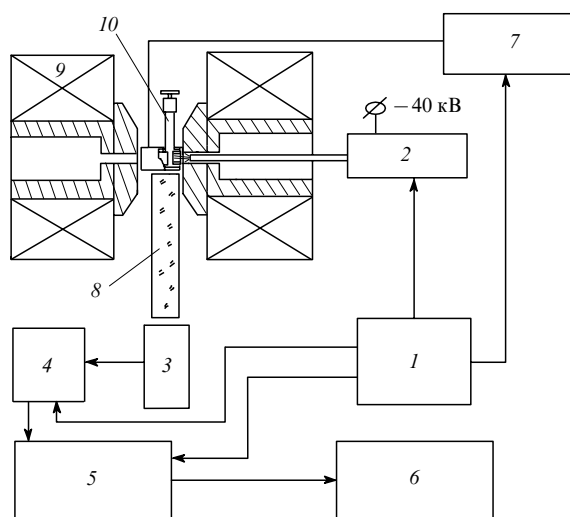


Рис. 3. Блок-схема наносекундного рентгеновского флуориметра.⁴⁹ 1 — блок синхронизации и управления, 2 — электронная пушка, 3 — блок регистрации флуоресценции, 4 — преобразователь временных интервалов, 5 — многоканальный анализатор, связанный с компьютером, 6 — компьютер, 7 — блоки управления внешними полями и температурой, 8 — световод, 9 — электромагнит, 10 — кювета с образцом.

ниже результаты. Электронная пушка разработана в ИХКиГ СО РАН и используется для генерации импульсов рентгеновского излучения с энергией квантов ~ 20 кэВ. Рентгеновское излучение попадает на исследуемый образец, который размещается между полюсами электромагнита. Вызванное облучением свечение образца через световод и светофильтр попадает на ФЭУ и блок регистрации флуоресценции. Данный флуориметр позволяет регистрировать кинетику радиофлуоресценции в диапазонах времен $10 - 10^4$ нс при индукции магнитного поля $0 - 1.1$ Тл и стабилизации температуры в диапазоне $223 - 353$ К.

4. Первые наблюдения квантовых биений

Впервые квантовые биения, обусловленные сверхтонким взаимодействием, наблюдали в 1976 г. Клейн и Вольс^{26,27} и независимо Броклехурст.^{28,29} Клейн и Вольс^{26,27} измеряли кинетику рекомбинационной флуоресценции, инициированной облучением быстрыми электронами циклогексанового раствора красителя 2,5-бис(4-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазола (bPPD) в магнитном поле методом счета отдельных фотонов при временах до 700 нс. Построив кривую ВМЭ, авторы констатировали наличие на ней перегиба. Наблюдаемую немонотонность они связали с зависящими от поля синглет-триплетными переходами во вторичных ион-радикальных парах $bPPD^+ \cdot / bPPD^- \cdot$. Эти переходы определяют мультиплетность РП в момент рекомбинации и, как следствие, мультиплетность продукта рекомбинации — возбужденной молекулы bPPD. В результате флуоресценция, обусловленная свечением синглетно-возбужденных молекул этого красителя, оказывается модулированной, причем частоты модуляций соответствуют частотам синглет-триплетных переходов.

Броклехурст выполнил аналогичные эксперименты^{28,29} с другими люминофорами (*n*-терфенилом и бифенилом) в ряде неполярных растворителей. В работах обеих групп использовались радикалы со сложной сверхтонкой структурой, характеризующейся несколькими разными константами СТВ. Это приводило к малоинформативной форме кривых ВМЭ, осцилляции в которой проявлялись в виде единственного пика (рис. 4).¹¹ В цитируемых пионерских и последующих за ними работах этих авторов (см. обзор¹¹) была убедительно продемонстрирована возможность наблюдения методом ВМЭ спиновой эволюции РП.

Новый импульс развитию метода квантовых биений в рекомбинационной флуоресценции был дан в 1983 г. рабо-

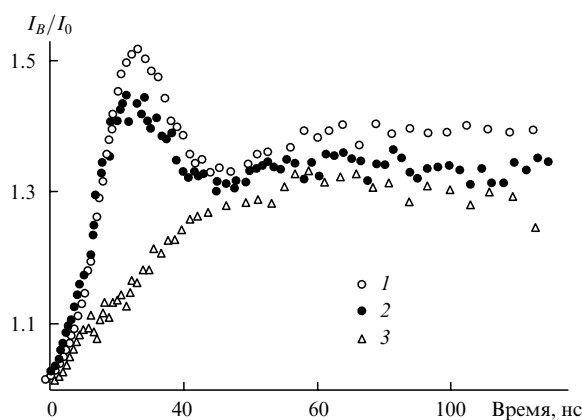


Рис. 4. Магнитный эффект ($B = 100$ мТл) в рекомбинационной флуоресценции для растворов в сквалане *n*-терфенила: 5 ммоль \cdot л $^{-1}$ (1), 1 ммоль \cdot л $^{-1}$ (2) и *n*-терфенила- d_{14} , 1 ммоль \cdot л $^{-1}$ (3).¹¹

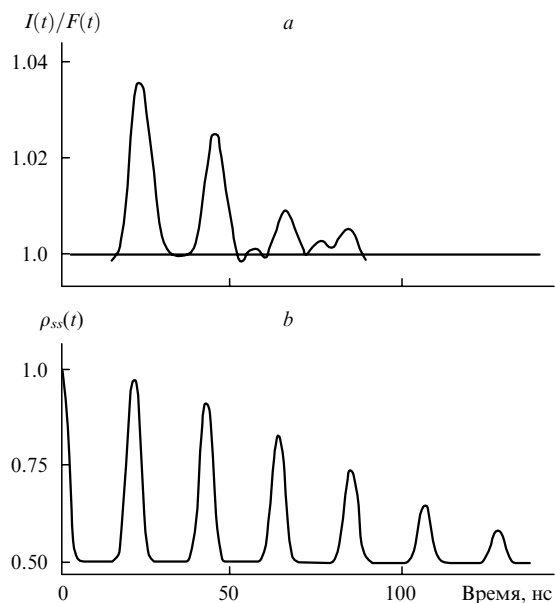


Рис. 5. Квантовые биения в рекомбинационной флуоресценции раствора тетраметилэтилена и *n*-терфенила- d_{14} в *транс*-декалине в поле 0.33 Тл, выделенные в виде отношения кинетики флуоресценции к гладкой функции $F(t)$, которая имитирует кинетику рекомбинации (а), и расчетная кривая заселенности синглетного состояния РП (б).³⁰

тами Анисимова и соавт.^{30,31} Они наблюдали несколько пиков квантовых биений в кинетике рекомбинационной люминесценции растворов тетраметилэтилена (2,3-диметилбут-2-ена) и *n*-терфенила- d_{14} в *транс*-декалине, *цис*-декалине, сквалане и пентадекане в сильном (рис. 5) и нулевом магнитном поле.

Тетраметилэтилен, выбранный в качестве акцептора дырок, образует катион-радикал с 12 эквивалентными протонами. Поэтому картина квантовых биений в сильном поле

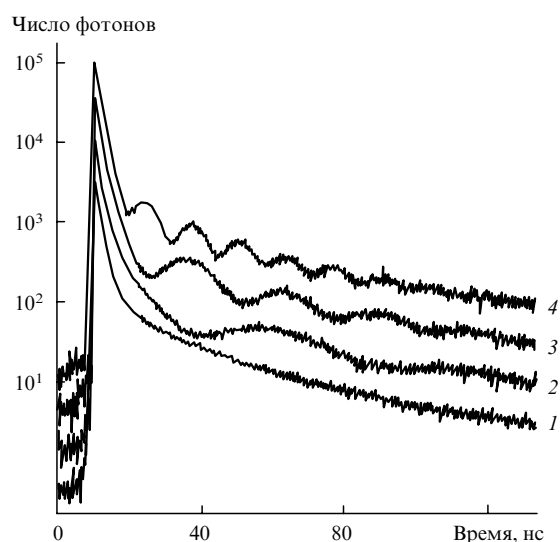


Рис. 6. Кинетика рекомбинационной флуоресценции раствора смеси *n*-терфенила- d_{14} (1 ммоль \cdot л $^{-1}$) и дифенилсульфида- d_{10} (30 ммоль \cdot л $^{-1}$) в изооктане при разных значениях индукции магнитного поля.³⁶ 1 — 0.017 , 2 — 0.24 , 3 — 0.48 , 4 — 0.96 Тл. Для наглядности кривые произвольно сдвинуты по вертикали.

формируется осцилляциями с кратными частотами и выглядит достаточно просто. Аналогичные результаты получены^{30,31} при изучении раствора дуrolа (катион-радикал которого также имеет 12 эквивалентных протонов) и *n*-терфенила-d₁₄ в *транс*-декалине. Как форма, так и период осцилляций соответствовали расчетным, однако амплитуда биений в эксперименте оказалась значительно меньше, чем в теории.

В других работах^{32,33,35–38} этого же коллектива зарегистрированы квантовые биения, обусловленные различием *g*-факторов радикалов, в растворах дифенилсульфида-d₁₀ и *n*-терфенила-d₁₄ в различных растворителях (рис. 6).

Образующиеся в таких растворах ион-радикалы (дифенилсульфид-d₁₀)⁺ и (*n*-терфенил-d₁₄)⁻ имеют пренебрежимо малое СТВ, но заметно различаются значениями *g*-фактора. Амплитуда биений оказалась значительно больше, чем выявленная в работах^{30,31}. Было показано, что в этом случае частота биений пропорциональна индукции внешнего магнитного поля.

III. Теория квантовых биений в рекомбинационной люминесценции спин-коррелированных ион-радикальных пар

Теория квантовых биений в спиновом состоянии радикальных пар достаточно хорошо развита для изотропного СТВ.² Аналитического решения для общего случая произвольных констант СТВ в произвольном магнитном поле не существует. Однако для ряда частных случаев аналитические решения получены, причем большинство экспериментальных наблюдений удается приблизительно описать тем или иным из них. Ценность этих аналитических результатов особенно велика потому, что существующие алгоритмы получения численных решений данной задачи требуют больших вычислительных ресурсов, что делает такие расчеты непростыми даже при современных возможностях и малоприспособными для симулирования экспериментальных кривых.

Впервые возможность проявления синглет-триплетных переходов в рекомбинации РП была рассмотрена Броклехурстом в 1969 г.⁶⁷ Он проводил анализ радиационно-химического процесса геминальной рекомбинации электрона (или анион-радикала) со своим материнским катион-радикалом и предположил, что для такого типа реакций S–T-переходы в паре могут влиять на соотношение продуктов и что эти переходы индуцируются парамагнитной релаксацией электронных спинов. В середине 1970-х гг., когда были проведены первые эксперименты по наблюдению рекомбинационной флуоресценции,^{26,27,43} интерес к синглет-триплетной эволюции РП возрос, и Броклехурст,^{44,68} а также Шультен и Волинес⁶⁹ провели расчеты влияния СТВ на синглет-триплетные переходы для некоторых частных случаев. Дальнейшее становление теории синглет-триплетной эволюции связано с работами Салихова, его учеников и коллег. В этих работах (основные результаты см. в монографии²) число вариантов СТВ, для которых удается получить аналитическое решение, было расширено. Ряд практически полезных соотношений был выведен в последнее время.^{42,70–72}

Особенность ион-радикальных пар, образованных в растворе импульсом ионизирующего излучения, состоит в том, что только часть из них находится в спин-коррелированном синглетном состоянии. Теоретические модели обычно строятся в предположении, что коррелированные и некоррелированные пары рекомбинируют по одному кинетическому закону, а флуоресценция возбужденных молекул продуктов рекомбинации происходит мгновенно. Тогда наблюдаемая экспериментально кинетика спада интенсивности рекомби-

национной флуоресценции $I(t)$ определяется соотношением^{42,50,51}

$$I(t) \propto F(t) \left[\theta \rho_{ss}(t) + \frac{1}{4}(1 - \theta) \right].$$

Здесь $F(t)$ — скорость рекомбинации пар, θ — доля синглетно-коррелированных пар, $\rho_{ss}(t)$ — временная зависимость населенности синглетного состояния спин-коррелированной пары, определяемая как динамическими спиновыми процессами, так и спиновой релаксацией и существенно зависящая от напряженности приложенного магнитного поля. Второе слагаемое в скобках учитывает вклад в флуоресценцию синглетной компоненты некоррелированных по спину пар.

Как уже отмечалось выше, удобнее анализировать отношение $I_B(t)/I_0(t)$, т.е. времяразрешенный магнитный эффект. Указанное отношение не зависит от функции $F(t)$

$$\frac{I_B(t)}{I_0(t)} = \frac{\theta \rho_{ss}^B(t) + 1/4(1 - \theta)}{\theta \rho_{ss}^0(t) + 1/4(1 - \theta)} \quad (7)$$

и определяется только эволюцией спинового состояния. Здесь индексы *B* и 0 указывают на то, что система находится во внешнем ненулевом и нулевом магнитном поле соответственно. Это упрощает ситуацию и позволяет извлекать спектральные параметры с помощью подгонки отношения (7), в котором синглетные заселенности $\rho_{ss}(t)$ рассчитываются в той или иной модели СТВ ион-радикалов пары, к экспериментально измеренному ВМЭ.

При расчете синглетной заселенности $\rho_{ss}(t)$ следует учитывать то, что начальное спиновое состояние радикалов пары является коррелированным (или, как иногда говорят, «запутанным»), т.е. его матрица плотности не может быть представлена в виде произведения матриц плотности подсистем. Это означает, что в общем случае решение нельзя представить в виде произведения функций, каждая из которых относится только к одному радикалу. Вместе с тем отсутствие взаимодействий между электронными спинами радикалов пары (что характерно для рассматриваемых здесь примеров) упрощает решение и позволяет представить его в виде, полученном Шультемом и Волинесом,⁶⁹

$$\rho_{ss}(t) = \frac{1}{4} + \sum_{i,k} T_{ik}^{(1)}(t) T_{ik}^{(2)}(t), \quad (8)$$

где $i, k = \{x, y, z\}$, а компоненты корреляционного тензора равны

$$T_{ik}^{(1)}(t) = \langle Tr_e \{ \hat{S}_{1i}(t) \hat{S}_{1k}(0) \} \rangle, \quad (9)$$

$$T_{ik}^{(2)}(t) = \langle Tr_e \{ \hat{S}_{2i}(t) \hat{S}_{2k}(0) \} \rangle.$$

Здесь $\hat{S}(t)$ — операторы электронного спина радикалов в представлении Гейзенберга. Индексы 1 и 2 в тензорах и операторах спина относятся к разным радикалам, составляющим РП; Tr_e означает след по переменным электронного спина, а угловые скобки — усреднение по проекциям магнитных ядер. Уравнение (8) позволяет получить решение задачи о спиновой эволюции РП через компоненты корреляционного тензора, каждая из которых зависит только от гамильтониана одного из радикалов.

Как уже отмечалось, общего аналитического решения для компонент корреляционного тензора при произвольном СТВ в каждом из радикалов РП в произвольном поле не существует. Перечислим частные случаи изотропного СТВ, для которых известны аналитические решения.

1. Одно магнитное ядро или одинаковые константы СТВ на всех магнитных ядрах в произвольном внешнем магнитном поле

Результат для случая СТВ только с одним магнитным ядром был получен в работах ^{2,68}, а формулы в более удобном для вычислений виде представлены в работе ⁷⁰:

$$T_{xx} = T_{yy} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(h(t)), \quad (10)$$

$$T_{xy} = -T_{yx} = \frac{1}{2} \operatorname{Im}(h(t)),$$

$$T_{zz} = \frac{1}{2} g(t),$$

где

$$g(t) = 1 - \frac{a^2}{2I+1} \sum_{m=-I}^I \frac{I(I+1) - m(m+1)}{(2R_m)^2} [1 - \cos(2R_m t)],$$

$$h(t) = \frac{1}{4(2I+1)} \sum_{m=-I}^I \left[(1 + D_m) e^{iR_m t} + (1 - D_m) e^{-iR_m t} \right] \cdot \left[(1 + D_{m-1}) e^{iR_{m-1} t} + (1 - D_{m-1}) e^{-iR_{m-1} t} \right]. \quad (11)$$

В выражениях (11) введены обозначения

$$2R_m = \sqrt{\omega_0^2 + a\omega_0(2m+1) + a^2 \left(I + \frac{1}{2} \right)^2},$$

$$D_m = \frac{\omega_0 + a(m+1/2)}{2R_m},$$

где $\omega_0 = g\beta B/\hbar$ — частота ларморовской прецессии электронного спина во внешнем поле, g — значение g -фактора радикала, β — магнетон Бора, B — магнитная индукция поля, \hbar — постоянная Планка, a — изотропная константа СТВ в единицах круговой частоты, m — значение проекции ядерного спина на ось магнитного поля, I — спин единственного магнитного ядра в радикале,

Этот результат может быть использован и в случае нескольких ядер с одинаковыми константами СТВ. Тогда выражения (10), (11) нужно усреднить по значению I , которое здесь имеет смысл величины суммарного ядерного спина этих ядер. При этом вес $P_{I,I}$ каждого значения I получается решением задачи о сложении спинов магнитных ядер с одинаковыми константами СТВ. Так, например, для n ядер со спином $1/2$ (см. ⁴²)

$$P_{n,I} = \frac{(2I+1)^2 n!}{2^n [(n/2) - I]! [(n/2) + I + 1]!}.$$

Особая ситуация может возникнуть в слабых магнитных полях, когда в одном из радикалов СТВ мало, а в другом велико по сравнению с индукцией внешнего магнитного поля. В работах ^{64,65} теоретически показано и экспериментально подтверждено, что в этом случае в рекомбинационной флуоресценции проявляются квантовые биения с частотой, близкой к частоте ларморовской прецессии электронного спина.

2. Заселенность синглетного состояния радикальной пары в нулевом магнитном поле

В отсутствие внешнего поля тензор (9) имеет диагональный вид и главные его значения равны между собой. Это означает, что в нулевом поле

$$\rho_{ss}^0(t) = \frac{1}{4} + 3T_{zz}^{(1)}(t)T_{zz}^{(2)}(t). \quad (12)$$

При наличии СТВ с константой a только с одним ядром со спином I в нулевом магнитном поле ²

$$T_{zz}(t) = \frac{3 + 4I(I+1) + 8I(I+1) \cos[a(I+1/2)t]}{6(2I+1)^2}. \quad (13)$$

В случае нескольких магнитных ядер с одинаковыми константами СТВ результат (13) следует усреднить по величине суммарного ядерного спина I . Так, для случая n ядер со спином $1/2$ и одинаковыми константами СТВ, равными a , в работе ⁴² было получено выражение

$$T_{zz}(t) = \frac{1}{6} \left[\frac{n+3}{n+1} + \frac{2n(n+2)}{n+1} \left(\cos \frac{at}{2} \right)^{n+1} - 2n \left(\cos \frac{at}{2} \right)^{n-1} \right]. \quad (14)$$

Шультен и Волинес вывели ⁶⁹ приближенное решение, справедливое для большого количества магнитных ядер с малыми, не обязательно совпадающими константами СТВ, что соответствует неразрешенному спектру ЭПР радикала. Для нулевого магнитного поля в этом приближении в выражение (12) следует подставить величину

$$T_{zz} = \frac{1}{6} (1 + 2C(\sigma t)),$$

где

$$C(x) = (1 - x^2) e^{-0.5x^2},$$

а параметр σ^2 представляет собой второй момент спектра ЭПР радикала:

$$\sigma^2 = \frac{1}{3} \sum_n a_n^2 I_n (I_n + 1). \quad (15)$$

В работе ⁷¹ получено приближенное решение задачи о спиновой эволюции синглетно-коррелированной пары невзаимодействующих радикалов в нулевом магнитном поле при наличии СТВ в радикале следующего типа: одно ядро (или группа эквивалентных ядер) имеет изотропное СТВ с большой константой, а множество остальных ядер — относительно малые, не обязательно одинаковые константы СТВ. В спектроскопии ЭПР и ЯМР рассматриваемый случай называют случаем неоднородного уширения линий. Проведенное в работе ⁷¹ моделирование показало, что такое уширение влияет на спиновую динамику примерно так же, как и фазовая релаксация.

Авторами исследования ⁷² получено аналитическое решение для $T_{zz}(t)$ в случае изотропного СТВ с двумя группами эквивалентных ядер в нулевом магнитном поле. Решения в двух последних случаях имеют весьма громоздкий вид, так что мы вынуждены отослать интересующегося читателя к оригинальным публикациям ^{71,72}.

3. Заселенность синглетного состояния радикальной пары в сильном магнитном поле

В сильном магнитном поле, напряженность которого много больше констант СТВ в радикалах РП, применимо сильное приближение, ² позволяющее упростить гамильтониан РП. В этом приближении при изотропных тензоре СТВ и g -тензоре выражение (8) приобретает вид

$$\rho_{ss}(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos [(\omega_{01} - \omega_{02})t] G_1(t) G_2(t), \quad (16)$$

где ω_{01} и ω_{02} — частоты ларморовской прецессии спинов электронов в магнитном поле, а функции $G(t)$ определяются

значениями констант СТВ (a_n) и спинов магнитных ядер (I_n) в каждом из радикалов РП и равны

$$G(t) = \prod_n \left\{ \frac{1}{(2I_n + 1)} \frac{\sin [a_n(2I_n + 1)t/2]}{\sin(a_n t/2)} \right\}. \quad (17)$$

Здесь индекс n нумерует магнитные ядра.

Решение (16), (17) впервые было получено Броклехурстом в работе⁶⁸, где оно приведено в виде формулы для синглетной заселенности при некоторых конкретных значениях I . В частном случае, когда в первом радикале имеется n_1 , а во втором n_2 эквивалентных ядер со спином $I = 1/2$ с константами a_1 и a_2 соответственно, оно принимает вид

$$\rho_{ss}(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos [(\omega_{01} - \omega_{02})t] \left(\cos \frac{a_1 t}{2} \right)^{n_1} \left(\cos \frac{a_2 t}{2} \right)^{n_2}.$$

В квазиклассическом приближении,⁶⁹ справедливом для большого количества магнитных ядер с малыми константами СТВ, функции (17) принимают вид

$$G(t) = e^{-(\sigma^2 t^2)/2},$$

где второй момент спектра ЭПР σ^2 определяется уравнением (15).

4. Учет влияния парамагнитной релаксации

В работах^{13, 17, 42, 45, 46, 50–61} влияние парамагнитной релаксации на заселенность синглетного состояния РП в сильном и нулевом магнитном поле учитывали следующим образом. Обозначим символом $\rho'_{ss}(t)$ значение синглетной заселенности, рассчитанной без учета парамагнитной релаксации. Для сильного поля заселенность с учетом релаксации полагаем равной

$$\rho_{ss}(t) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} e^{-t/T_1} + e^{-t/T_2} \left(\rho'_{ss}(t) - \frac{1}{2} \right), \quad (18)$$

а для нулевого поля

$$\rho_{ss}(t) = \frac{1}{4} + e^{-t/T_0} \left(\rho'_{ss}(t) - \frac{1}{4} \right), \quad (19)$$

где T_1 — время продольной, а T_2 — время поперечной парамагнитной релаксации в сильном поле, T_0 — время поперечной парамагнитной релаксации в нулевом поле.

Хотя в работах^{5, 11, 45} и обсуждаются теоретические посылки, оправдывающие соотношения (18), (19), следует признать, что эти уравнения основаны лишь на полуэмпирических соображениях. А именно, в сильном поле поперечная релаксация смешивает синглетное состояние РП только с одним из трех триплетных, в котором проекция спина на направление поля равна нулю. Это означает, что при больших временах поперечная релаксация устремляет $\rho_{ss}(t)$ к значению, равному $1/2$. В уравнении (18) это учтено множителем e^{-t/T_2} . В то же время продольная релаксация приводит к уравниванию заселенностей синглетного и всех трех триплетных состояний, что в уравнении (18) учтено множителем e^{-t/T_1} . В нулевом поле выделенная ось отсутствует и скорости продольной и поперечной релаксации должны быть равны.

Такой подход обычно позволяет удовлетворительно описывать результаты эксперимента, используя минимальное количество параметров скоростей релаксации: два для сильного и один для нулевого поля. В то же время известно,⁷³ что при строгом рассмотрении того или иного физического механизма парамагнитной релаксации такого набора параметров может оказаться недостаточно.

IV. Спектроскопия квантовых биений в радикальных парах

Квантовые биения позволяют извлекать спектроскопическую информацию о партнерах пары, сходную с той, что дает спектроскопия ЭПР. Основное достоинство метода при регистрации биений по рекомбинационной флуоресценции — значительно более высокая чувствительность, а также возможность регистрировать частицы с временами жизни до нескольких наносекунд. Создание этого метода позволило изучать короткоживущие ион-радикальные частицы в жидких растворах при обычных температурах.

1. Определение констант сверхтонкого взаимодействия и g -факторов ион-радикалов

В работе⁴² проведен анализ модельных кривых ВМЭ для случая СТВ с группой эквивалентных протонов в одном из партнеров радикальной пары. Показано, что квантовые биения при этом проявляются в виде последовательности пиков на кривой ВМЭ. Положение первого по времени пика определяется вторым моментом спектра ЭПР этого радикала. Следом для случая четного числа протонов идет более интенсивный пик, положение которого определяется константой СТВ. Для нечетного числа протонов вместо пика в этот же момент времени наблюдается провал. Далее картина периодически повторяется, затухая вследствие релаксации. Эти предсказания проверены в той же работе⁴² для катион-радикалов (с эквивалентными протонами) девяти соединений, среди которых были алканы, алкены и ароматические соединения. Противоположным в геминальных парах служил анион-радикал n -терфенила- d_{14} , константы СТВ в котором не вносят заметного вклада в спиновую эволюцию пары. На рис. 7 представлены примеры кривых ВМЭ. Константы СТВ, определенные из значений времен появления второго пика,

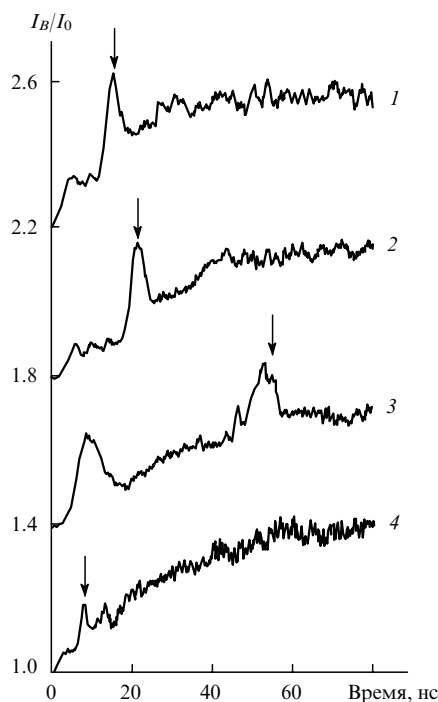


Рис. 7. Кривые ВМЭ для разбавленных растворов в циклогексане смесей n -терфенила- d_{14} с 9,10-окталином (1), тетраметилэтиленом (2), октаметилциклогекса-1,4-диеном (3), *цис*-декалином (4).⁴² Стрелками указаны расчетные положения второго (главного) пика.

Таблица 1. Значения констант СТВ (a) катион-радикалов различных доноров электронов в неполярных растворах, измеренные методом квантовых биений.

Донор	a , мТл ^а	Ссылки
<i>цис</i> -Декалин	4.5 (4Н)	42
9,10-Окталин	2.4 (8Н)	42
Тетраметилэтилен	1.6 (12Н)	42
Октаметил-1,4-циклогексадиен	0.7 (12Н)	42
<i>n</i> -Ксилол	1.7 (6Н)	42
<i>n</i> -Диэтилбензол	1.7 (4Н)	42
1,2,4,5-Тетраметилбензол	1.0 (12Н)	42
Гексаметилбензол	0.6 (18Н)	42
Гексаметилэтан	1.24 (18Н)	52
2,3-Диметилбутан	1.66 (12Н)	72
	0.65 (2Н)	72
2,2,6,6-Тетраметилпиперидин	-1.85 (1Н)	72
	1.78 (1Н)	72
Диизопропиламин	2.1 (1Н)	72
	2.1 (2Н)	72
	-2.4 (2Н)	72
2,2,3-Триметилбутан	1.24 (9Н)	66
	1.55 (6Н)	66
2,2,4-Триметилпентан	1.3 (10Н)	66
	0.37 (6Н)	66
2,2-Диметилпентан	1.33 (11Н)	66
	0.39 (3Н)	66
2,2,4,4,6,8,8-Гептаметилнонан	$\sigma = 1.6^b$	66

^а В скобках указаны количество и тип ядер. ^б Параметр второго момента спектра ЭПР катион-радикала.

приведены в табл. 1. Следует отметить, что полученные константы СТВ совпали со значениями из литературы (измеренными другими методами).

Возможности определения как константы СТВ, так и разности g -факторов ион-радикалов продемонстрированы⁵² на примере катион-радикала гексаметилэтана (2,2,3,3-тетраметилбутана), спектр ЭПР которого определяется изотропным СТВ с 18 протонами. Положение пиков на кривой ВМЭ дало значение константы СТВ, а анализ зависимости формы кривой (рис. 8) от напряженности магнитного поля позволил определить разность g -факторов ион-радикалов (гекса-

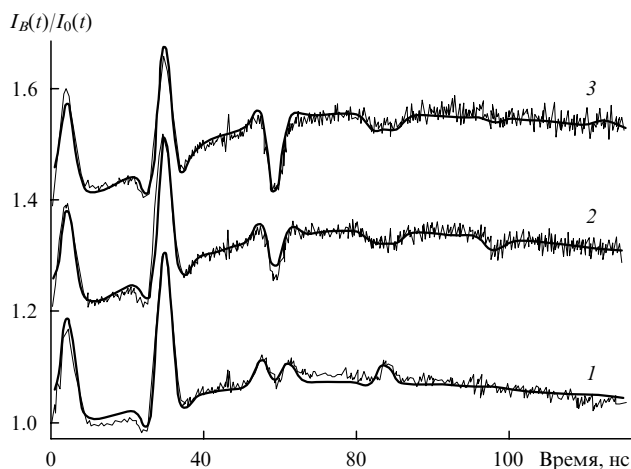


Рис. 8. Кривые ВМЭ для разбавленных растворов в *n*-гексане смеси гексаметилэтана и *n*-терфенила- d_{14} при разных значениях индукции магнитного поля.⁵²
1 — 0.1, 2 — 0.5, 3 — 0.7 Тл. Гладкие кривые — моделирование эксперимента.

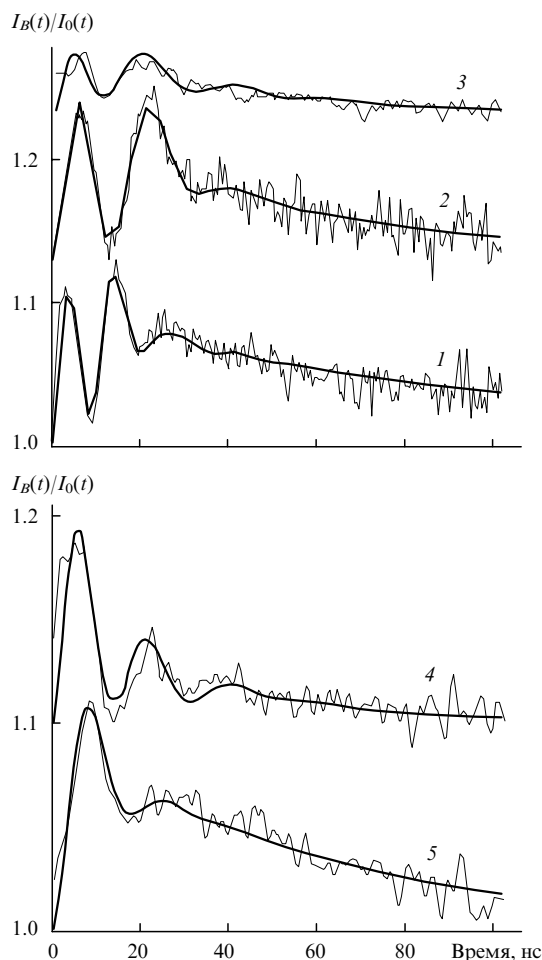
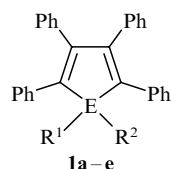


Рис. 9. Кривые ВМЭ растворов 1,2,3,4-тетрафенилциклопента-1,3-диена (1) и его элементоорганических аналогов 1b (2) и 1c–e (3–5) в *n*-декане.⁵¹
Гладкие кривые — моделирование эксперимента.

метилэтан)⁺ и (*n*-терфенил- d_{14})⁻. Эти результаты совпали как с данными, полученными в этой же работе методом оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР), так и с литературными данными.

Методом ВМЭ изучены^{50, 51} анион-радикалы (в растворах в декане) 1,2,3,4-тетрафенилциклопента-1,3-диена (1a), а также его аналогов, содержащих кремний (1b) и германий (1c–e).



- E = C, R¹ = R² = H (a);
E = Si, R¹ = R² = H (b);
E = Ge, R¹ = R² = H (c);
R¹ = R² = Cl (d);
R¹ = Me, R² = Cl (e).

При моделировании экспериментальных кривых (рис. 9) получены следующие значения констант СТВ:

Соединение 1	a , мТл
a	2.50 ± 0.04 (2Н)
b	1.56 ± 0.03 (2Н)
c	1.50 ± 0.03 (2Н)
d	0.7 ± 0.1 (2Cl)
e	1.14 ± 0.1 (Cl)

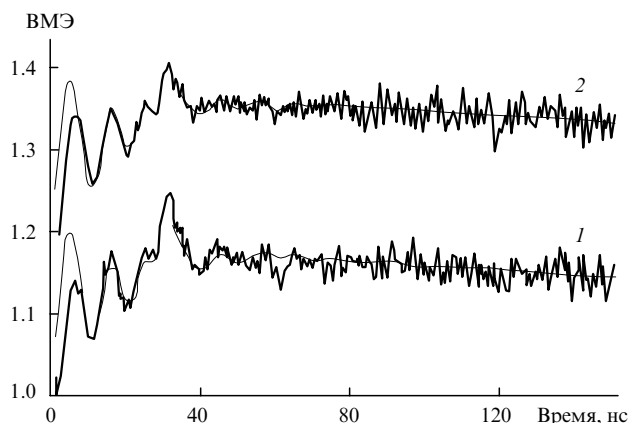


Рис. 10. Кривые ВМЭ для раствора гексаметилтитана и тетрафенилциклопентадиена в *n*-октано ($B = 0.1$ (1) и 0.7 Тл (2)).⁵³ Гладкие кривые — моделирование эксперимента.

Надежная регистрация анион-радикалов этого типа методом ВМЭ говорит о том, что их времена жизни в растворе не короче десятков наносекунд. Этот результат очень важен для химии таких соединений, поскольку другими методами перечисленные частицы (за исключением анион-радикала **1a**) регистрировать не удавалось и возможность их образования в растворах вызывала сомнения.

В работе⁵³ получены результаты, подтверждающие возможность разделения вкладов каждого из радикалов пары в спиновую эволюцию (см. уравнения (14) и (16)). На рис. 10 показаны кривые ВМЭ для раствора смеси гексаметилтитана (0.1 моль \cdot л⁻¹) и тетрафенилциклопентадиена ($3 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹) в *n*-октано при комнатной температуре и значениях индукции магнитного поля 0.1 и 0.7 Тл. Спиновая эволюция определяется СТВ в паре (гексаметилтитан)⁺/(тетрафенилциклопентадиен)⁻. Первый из них имеет СТВ с 18 эквивалентными протонами и константой СТВ $a_1 = 1.24$ мТл. Второй содержит два эквивалентных протона с константой СТВ $a_2 = 2.46$ мТл. Гладкими кривыми на рис. 10 изображен результат аппроксимации эксперимента соответствующей моделью. Как видно, хотя картина биений в таком случае и выглядит более сложной, эксперимент хорошо описывается теорией.

Исследованы⁷² катион-радикалы с двумя группами магнито-эквивалентных ядер: 2,3-диметилбутана, 2,2,4,4-тетраметилпиперидина и диизопропиламина. Помимо определения абсолютных значений констант СТВ, авторы работы подтвердили предсказываемую теорией возможность определения знаков констант СТВ в группах ядер. На рис. 11 приведена экспериментальная кривая ВМЭ, обусловленная СТВ в катион-радикале 2,3-диметилбутана. Наилучшая ее аппроксимация моделью « $12H + 2H$ » дает одинаковые знаки констант СТВ для этих групп протонов, что подтверждается квантово-химическими расчетами. При использовании в модели противоположных по знаку констант СТВ не удается достичь столь же хорошего согласия с экспериментом.

Методом ВМЭ изучены⁵⁴ катион-радикалы разветвленных алканов и их элементорганических аналогов типа Me_4E и Me_3EEMe_3 ($E = C, Si, Ge, Sn$) в гексано. Получены значения g -факторов и констант СТВ элементорганических катион-радикалов. Для соединений Me_4E обнаружена быстрая реакция вырожденного электронного обмена (ВЭО), в то время как для соединений Me_3EEMe_3 обмена не наблюдали. Оказалось, что элементорганические катион-радикалы, в отличие от алкановых, имеют короткое (порядка 10 нс) время фазовой релаксации. Авторы указанной работы считают, что значительный вклад в релаксацию вносят спин-вращатель-

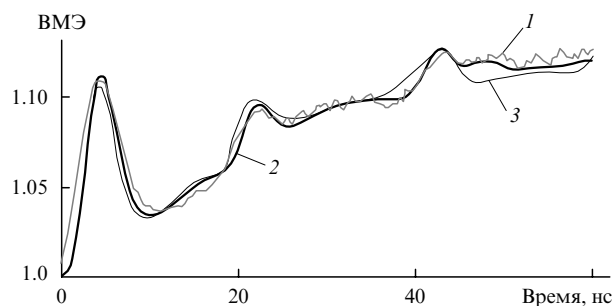


Рис. 11. Кривая ВМЭ для раствора смеси 2,3-диметилбутана и *n*-терфенила- d_{14} в *n*-гексано (1), наилучшая подгонка эксперимента моделью с константами СТВ $a(12H)$ и $a(2H)$ одного знака (2), наилучшая подгонка с константами разных знаков (3).⁷²

ное взаимодействие и вырожденный электронный обмен. Последний механизм особенно эффективен благодаря заметной доле магнитных изотопов ^{29}Si , ^{73}Ge , ^{117}Sn , ^{119}Sn .

Ряд катион-радикалов разветвленных алканов исследован в работе⁶⁶. Помимо подтверждения самого факта их образования при радиолитическом расщеплении раствора, в этой работе определены значения их констант СТВ (см. табл. 1).

2. Изучение быстрых химических реакций ион-радикалов методом времязрешенного магнитного эффекта

Наблюдение за квантовыми биениями в рекомбинационной люминесценции позволяет наряду со спектроскопическими данными получать информацию о реакциях короткоживущих ион-радикалов в растворах. Реакция вызывает изменение спин-гамильтониана пары, что приводит к изменению характера квантовых биений и меняет форму кривой ВМЭ. Ниже приведены примеры изучения реакций переноса электрона и вырожденного электронного обмена в растворах.

Для определения скорости реакции переноса дырки растворителя (или электрона) на акцептор необходимо, чтобы концентрация акцептора была не слишком велика. В этом случае вторичные пары образуются не мгновенно, и разброс их времен образования должен приводить к падению амплитуды и появлению фазовых сдвигов биений. Анализ возникающих при этом изменений в картине ВМЭ позволяет определить константу скорости переноса заряда.

Такой подход был впервые применен в работах^{35–38}, в которых измеряли фазовый сдвиг Δg -биений в зависимости от концентрации дифенилсульфида- d_{10} , используемого в качестве акцептора дырок. Из этой зависимости была определена константа скорости захвата дырок растворителя (изооктана) молекулой дифенилсульфида. Она оказалась близкой к значению, соответствующему диффузионно-контролируемому процессу.

Для растворов 9,10-окталина в алканах было обнаружено,⁴⁶ что даже при достаточно малых концентрациях присутствует заметный пик квантовых биений, обусловленных СТВ в катион-радикалах 9,10-окталина. Заметную амплитуду пика авторы объяснили вкладом быстрой нестационарной стадии реакции переноса электрона (реакция (4)) с молекулы 9,10-окталина на первичный катион-радикал, а также тем, что радиус этого переноса превышает радиус геометрического контакта. В рамках предложенной модели из эксперимента были определены значения реакционного радиуса для трех *n*-алканов. Эти значения оказались равными 15.1, 13.9 и 10 Å для октана, декана и додекана соответственно. Убывание значения радиусов переноса электрона в ряду углеводородов C_8 , C_{10} , C_{12} авторы связали с умень-

шением разницы между потенциалами ионизации алкана и 9,10-окталина в этом ряду, что соответствует предсказаниям теории Маркуса.⁷⁴

Методом квантовых биений изучены^{54–57} реакции вырожденного электронного обмена



между молекулами и их катион-радикалами для *n*-алканов, норборнана и тетраметилсилана. Известно, что в спектроскопии ЭПР вырожденный электронный обмен при малых скоростях приводит к уширению спектральных линий, а при больших — к обменному сужению спектра. Этим изменениям в спектрах ЭПР соответствуют характерные изменения на кривых ВМЭ, моделирование которых позволяет определять константу скорости обмена.

На рис. 12 показана трансформация кривых ВМЭ, измеренных в гексановых растворах *n*-нонана при увеличении концентрации последнего от 0.07 до 3 моль·л⁻¹, а также в чистом *n*-нонана. Смещение максимума кривых магнитного эффекта при росте концентрации нонана обусловлено сужением спектра ЭПР катион-радикала нонана при увеличении скорости ВЭО (реакция (20)). Это подтверждается и расчетами, результаты которых показаны на рис. 12 гладкими линиями. Расчетные кривые получены с использованием математической модели, развитой Шульценом и Волинсом.⁶⁹ Детали моделирования описаны в работе⁵⁵.

Установленная в этой работе зависимость скорости (τ^{-1}) реакции ВЭО от концентрации *n*-нонана приведена на рис. 13. Линейная зависимость скорости от концентрации подтверждает бимолекулярный характер реакции ВЭО для *n*-нонана. Скорость ВЭО для *n*-алканов оказалась на два порядка ниже, чем при диффузионно-контролируемом процессе. Авторы исследования⁵⁵ объяснили это влиянием конформационного многообразия нейтральных молекул нормальных алканов и заметным активационным барьером для переноса электрона в столкновительном комплексе катион-радикал–молекула.

В работе⁵⁷ показано, что модуляция констант СТВ за счет ВЭО может вызывать не только фазовую, но и заметную спин-решеточную релаксацию даже в сравнительно сильном

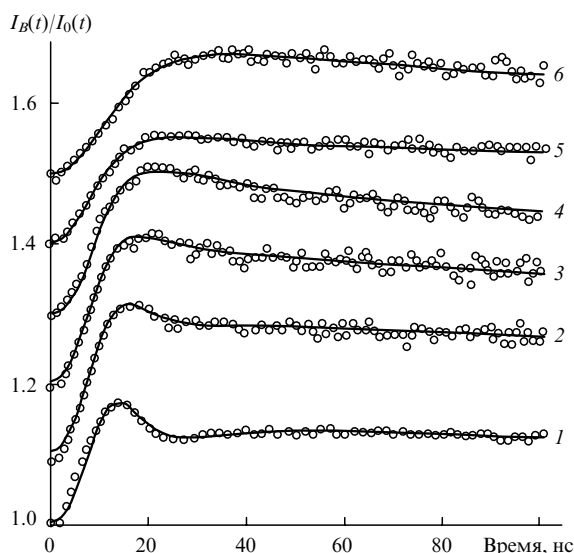


Рис. 12. Времы разрешенный магнитный эффект в гексановых растворах *n*-нонана с концентрациями 0.07 (1), 0.3 (2), 0.6 (3), 1 (4), 3 моль·л⁻¹ (5) и в чистом *n*-нонана (6).⁵⁵

Гладкие кривые — моделирование со значениями скорости ВЭО, приведенными на рис. 13.

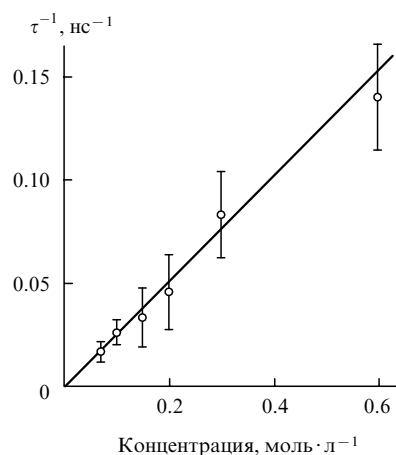


Рис. 13. Скорость реакции ВЭО катион-радикала *n*-нонана в зависимости от концентрации *n*-нонана в гексановом растворе.⁵⁵ Прямая линия — результат наилучшей линейной аппроксимации, соответствующей константе скорости $2.6 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹.

магнитном поле. Изучена реакция ВЭО с участием катион-радикала норборнана. Этот катион-радикал имеет СТВ с четырьмя эквивалентными протонами, что позволило провести точный расчет эволюции спинового состояния пары при ВЭО. Показано, что асимптотика точной зависимости заселенности синглетного спинового состояния удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью с одним временным параметром, который можно интерпретировать как время спин-решеточной релаксации T_1 . Величина этого времени практически совпадает с результатами расчетов по теории Редфила.⁷⁵

На рис. 14 показан пример зависимости от индукции магнитного поля кривых ВМЭ для раствора смеси норборнана (0.2 моль·л⁻¹) и *n*-терфенила-d₁₄ (30 мкмоль·л⁻¹) в *n*-гексана при разных значениях индукции магнитного поля. Наблюдаемый спад ВМЭ определяется скоростью спин-решеточной релаксации катион-радикала норборнана. Анализ

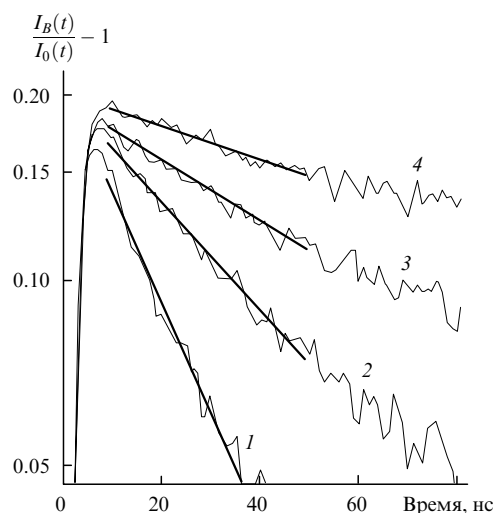


Рис. 14. Кривые ВМЭ в растворе смеси норборнана (0.2 моль·л⁻¹) и *n*-терфенила-d₁₄ (30 мкмоль·л⁻¹) в *n*-гексана при разных значениях индукции магнитного поля.⁵⁷

1 — 0.05, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 1 Тл. Прямые линии — результат экспоненциальной аппроксимации кривых ВМЭ в диапазоне времен 10–50 нс.

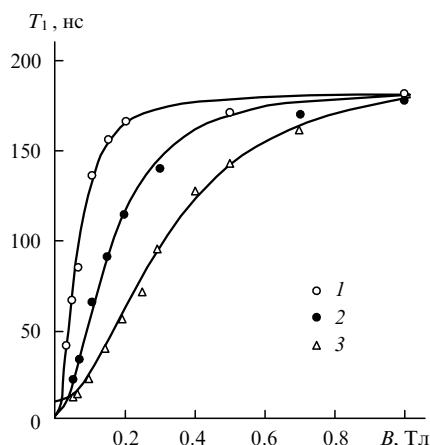


Рис. 15. Зависимости времени спин-решеточной релаксации катион-радикала норборнана от величины индукции магнитного поля при различной концентрации норборнана.⁵⁷ 1 — 0.04, 2 — 0.2, 3 — 0.6 моль · л⁻¹. Линии — результат аппроксимации в рамках теории Редфилда.

подобной зависимости скорости спин-решеточной релаксации при разных концентрациях (рис. 15) показал, что зависящий от поля вклад в релаксацию связан с ВЭО катион-радикала норборнана. Константа скорости ВЭО составила $1.5 \cdot 10^{10}$ л · моль⁻¹, что близко по величине к диффузионной константе. В сильном поле время релаксации катион-радикала норборнана было ограничено значением ~ 180 нс. Природа этого не зависящего от поля вклада осталась неустановленной. Возможно, он связан со спин-орбитальным взаимодействием, как и в случае некоторых других циклоалканов (см. ниже).

Исследована⁵⁴ реакция ВЭО с участием катион-радикала тетраметилсилана (ТМС) в *n*-гексане. Для раствора этого соединения был получен ВМЭ, показанный на рис. 16. Хорошее согласие между расчетом и экспериментом (кривая 1) было достигнуто только в приближении, что СТВ в катион-радикале ТМС усреднено практически до нуля за счет ВЭО, скорость которого контролируется диффузией.

Методами ВМЭ и квантовой химии изучен⁵⁸ катион-радикал алициклического амина — 2,2,4,4-тетраметилпиперидина. На основании изменений наблюдаемых спектров при

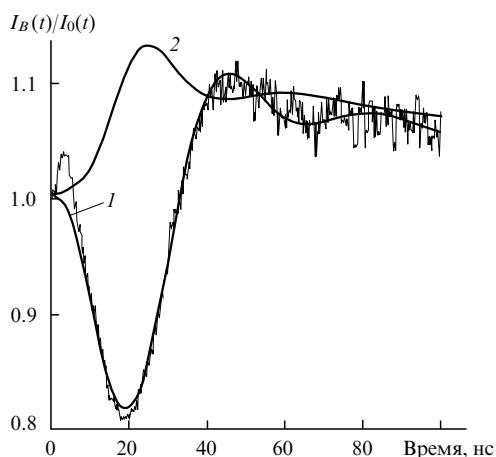


Рис. 16. Экспериментальная и расчетные кривые ВМЭ для раствора тетраметилсилана и *n*-терфенила-d₁₄ в *n*-гексане.⁵⁴ 1 — расчет в условиях быстрого ВЭО, 2 — в отсутствие обмена.

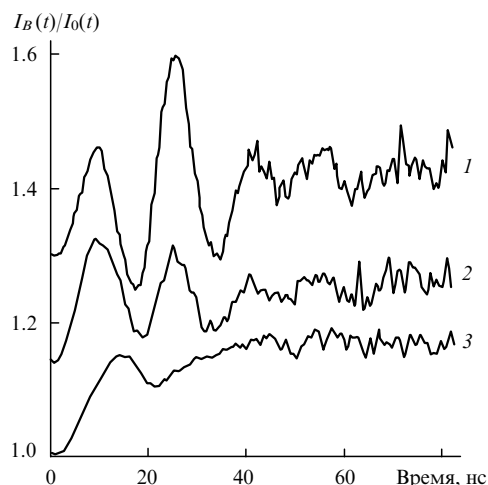


Рис. 17. Экспериментальные кривые ВМЭ для раствора 2,2,4,4-тетраметилпиперидина и *n*-терфенила-d₁₄ в *n*-октано ($B = 0.1$ Тл).⁵⁸ Концентрации амина, ммоль · л⁻¹: 30 (1), 10 (2), 3 (3).

повышении концентрации амина и при изменении температуры был сделан вывод об образовании димерных катион-радикалов необычного строения. При встрече с молекулой амина его катион-радикал отдает молекуле протон, образуя достаточно устойчивый дистонический димер, в котором заряд и спин локализованы на разных молекулах. Моделирование изменения формы квантовых биений при повышении концентрации амина (рис. 17) позволило определить константу скорости реакции димеризации, которая оказалась близка к диффузионной.

3. Изучение парамагнитной релаксации в ион-радикалах

Метод ВМЭ открывает уникальные возможности для измерения скорости спин-решеточной релаксации короткоживущих ион-радикалов в растворах в широком диапазоне магнитных полей. Некоторые примеры таких измерений уже были упомянуты выше. Отметим еще пионерскую работу⁴⁷, в которой для ряда ароматических ион-радикалов были получены времена порядка микросекунды. Большинство результатов удовлетворительно описывается в рамках механизмов релаксации, известных из спектроскопии ЭПР.

Неожиданным исключением оказалась обнаруженная недавно с помощью метода ВМЭ аномально быстрая спин-решеточная релаксация в катион-радикалах циклогексана и адамантана, а также их алкилзамещенных аналогов.^{59–61} На рис. 18 приведены кривые ВМЭ для растворов ряда циклоалканов. Экспоненциальный спад кривых ВМЭ при временах больше 30 нс определяется T_1 -релаксацией. Во всех случаях изменение концентрации циклоалкана в три раза и температуры в диапазоне 250–320 К практически не влияло на скорость T_1 -релаксации. Эти времена для разных циклоалканов приведены в табл. 2.

Используя известные данные о спектре ЭПР катион-радикала циклогексана и применяя теорию Редфилда,⁷⁵ авторы показали, что в поле с индукцией 1 Тл значение $T_1 = 9$ нс для катион-радикала циклогексана не может быть обусловлено ни модуляцией констант СТВ или анизотропии g -тензора, ни вырожденным электронным обменом с участием катион-радикалов. Ранее аномально быстрая релаксация наблюдалась с помощью метода ЭПР в анион-радикалах ряда симметричных ароматических молекул.⁷⁶

Хотя количественная теория аномально быстрой релаксации до настоящего времени не создана, считается,^{76,77} что

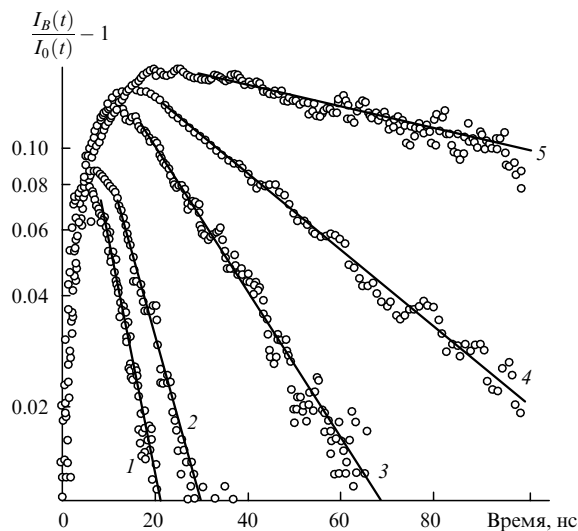


Рис. 18. Экспериментальные кривые ВМЭ ($B = 1$ Тл), полученные в n -гексановых растворах C_6F_6 с добавлением адмантана (1), циклогексана (2), этилциклогексана (3), метилциклогексана (4), *цис*-декалина (5).⁵⁹
Линии — экспоненциальная аппроксимация.

Таблица 2. Времена парамагнитной релаксации ион-радикалов некоторых соединений в неполярных растворителях.^{59–61}

Соединение	T_1 , нс	$T_2 = T_0$, нс
Гексафторбензол ^a	350 ± 15	15 ± 5
<i>цис</i> -Декалин	390 ± 15	10 ± 5
Циклогексан	9 ± 2	9 ± 2
Метилциклогексан	57 ± 10	5 ± 2
Этилциклогексан	21 ± 3	10 ± 5
Пропилциклогексан	38 ± 4	7 ± 3
Изопропилциклогексан	280 ± 20	20 ± 5
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	280 ± 20	20 ± 5
Адамантан	6.5 ± 1	5 ± 3
1,3-Диметиладамантан	8.2 ± 1	5 ± 3

^a В этом случае образуется анион-радикал, в остальных — катион-радикалы.

она может быть вызвана сильным спин-орбитальным взаимодействием в симметричных ион-радикалах. Аномально быстрая релаксация в катион-радикалах ряда циклоалканов позволяет объяснить, почему попытки зарегистрировать их спектры ОД ЭПР⁷⁸ не привели к успеху.

4. Управление спиновым состоянием радикальной пары

Как уже отмечалось выше, характер спиновой эволюции радикальной пары существенно зависит от внешнего магнитного поля. На эту эволюцию можно также повлиять резонансным переменным магнитным полем. Импульсное включение и(или) выключение таких полей позволяет непосредственно вмешаться в элементарный акт рекомбинации РП. Метод ВМЭ с регистрацией рекомбинационной флуоресценции позволяет в реальном масштабе времени наблюдать такие эффекты.

В работе⁶² описана методика и результаты первых экспериментов (рис. 19) по наблюдению динамики спинового состояния ион-радикальной пары при быстром (~ 20 нс) выключении внешнего магнитного поля с исходной индукцией 4 мТл. До момента выключения поля наблюдается

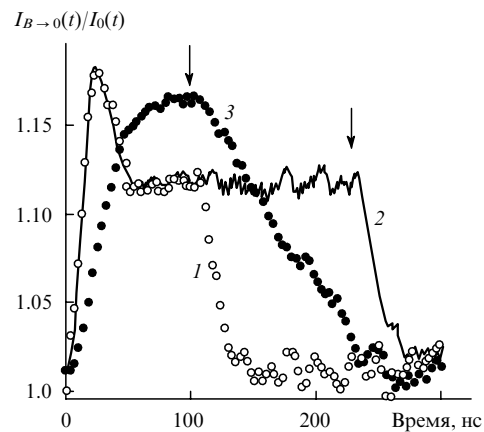


Рис. 19. Кривые отношения $I_{B \rightarrow 0}(t)/I_0(t)$ для раствора n -терфенила (10^{-3} моль \cdot л $^{-1}$) в n -декане при задержке выключения поля 100 (1) и 225 нс (2), а также для раствора n -терфенила- d_{14} (10^{-3} моль \cdot л $^{-1}$) в декане при задержке выключения 100 нс (3).⁶²
Моменты выключения поля указаны стрелками.

обычная картина ВМЭ, которая определяется спиновой эволюцией пары как во внешнем магнитном поле, так и без него. Спад ВМЭ после выключения поля зависит лишь от спиновой эволюции в нулевом поле. Как и следовало ожидать, скорость спада определяется вторым моментом спектра ЭПР ион-радикалов. Для дейтерированного n -терфенила- d_{14} время спада значительно больше, чем для недеийтерированного n -терфенила.

Способ управления ходом спин-зависимой реакции с помощью импульсов переменного резонансного магнитного поля был описан в работе⁶³ на примере ион-радикальных пар $(C_8H_{18})^+ / (n\text{-терфенил})^-$. Относительное изменение интенсивности флуоресценции (рис. 20) отражает изменение заселенности синглетного спинового состояния пары в резонансном поле. Как видно из рисунка, до момента выключения резонансного поля наблюдаются затухающие осцилляции, частота которых определяется величиной магнитного поля во вращающейся системе координат.⁶³ В моменты выключения резонансного поля (указаны стрелками) спиновое состояние пары замораживается. Далее происходит

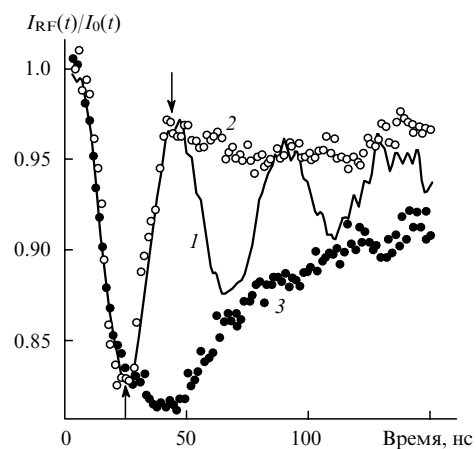


Рис. 20. Эффект СВЧ-поля ($I_{RF}(t)/I_0(t)$) для раствора 2,2,4-триметилпентана и n -терфенила- d_{14} в n -гексане при задержке выключения резонансного СВЧ-поля 300 (1), 45 (2) и 25 нс (3).⁶³

выравнивание спиновых заселенностей со скоростью, определяемой спин-решеточной релаксацией.

5. Радиационно-химические приложения

В рассмотренных выше примерах ионизирующая радиация служила лишь удобным способом импульсной генерации спин-коррелированных ион-радикальных пар. Между тем с самого начала было ясно, что изучение ВМЭ может стать ценным источником информации об особенностях быстрых реакций в треках ионизирующих частиц.

Огромную роль в развитии этого направления сыграли работы Броклехурста, результаты которых обобщены в обзорах^{11,14}. Автор применил метод ВМЭ в рекомбинационной люминесценции для ответа на ряд сложных вопросов радиационной химии и физики неполярных растворов. В их число входят вопросы о структуре трека, о происхождении сверхдиффузионной подвижности положительных зарядов (дырок растворителя), о роли возбужденных состояний в задержанной люминесценции, о возможности спиновой корреляции негеминальных РП в радиационных треках и др. Результаты этих работ из-за сложности поставленных вопросов не всегда однозначны. Однако в ходе обсуждения автор касается практически всех значимых сторон процессов, в которые вовлечены радикальные пары в радиационных треках. Особо хотелось бы отметить обстоятельное исследование зависимости доли РП, рекомбинирующих в спин-коррелированном состоянии (геминальных пар в треке), от вида и энергии ионизирующего излучения.

В работах^{39–41} доля геминальных ион-радикальных пар в треках была определена из амплитуды квантовых биений. Показано,⁴¹ что в разных неполярных растворах эта доля при облучении быстрыми электронами в 1.3–2.8 раза выше, чем при облучении рентгеновским излучением.

Кинетика рекомбинационной люминесценции неполярных растворов и влияние на нее магнитного поля изучалась в работе⁴⁸, главной целью которой было исследование процессов образования ион-радикальных пар под действием вакуумного ультрафиолета; а наблюдаемый магнитный эффект автор использовал для обоснования утверждения о том, что первичная пара образуется из синглетно-возбужденной молекулы растворителя.

6. Квантовые биения при лазерной генерации радикальных пар

К числу наиболее распространенных способов импульсной генерации спин-коррелированных радикальных и ион-радикальных пар, несомненно, относится лазерный фотолиз. В литературе, однако, описаны лишь единичные примеры, когда при лазерном облучении удавалось наблюдать квантовые биения в рекомбинации пар. В большинстве подобных экспериментов временное разрешение регистрирующей аппаратуры было недостаточным, а спектры ЭПР партнеров пары имели довольно сложную структуру, что исключало возможность получения отчетливой картины биений.

Отчетливые биения удалось наблюдать при регистрации ВМЭ в замедленной флуоресценции (возбуждаемой импульсом УФ-лазера с длиной волны 308 нм) N,N,N',N' -тетраметил-1,4-фенилендиамин (ТМФД) в спиртовых растворах.⁷⁹ Под действием света происходит ионизация ТМФД и образуется спин-коррелированная пара (ТМФД)⁺ \cdot / e^- . Спиновая эволюция в этой паре дает осцилляции при временах до 150 нс, а позднее наблюдается магнитный эффект за счет триплет-триплетной аннигиляции возбужденных молекул ТМФД.

Из других экспериментов, в которых проявления спиновой динамики радикальных пар наблюдались в реальном

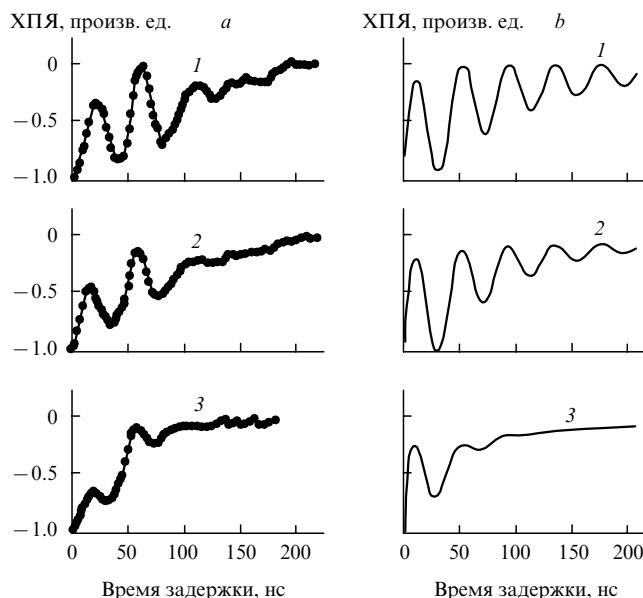


Рис. 21. Кинетика химической поляризации ядер с переключением магнитного поля, наблюдаемая при фотолизе раствора 1,2-цианоэтилена при различных концентрациях (а) и моделирование с учетом реакции ВЭО (б).⁸¹ Концентрации, ммоль · л⁻¹: 1 (1), 2 (2) 8 (3); время реакции ВЭО, нс: 220 (1), 110 (2), 28 (3).

времени, следует упомянуть метод химической поляризации ядер (ХПЯ) с быстрым переключением магнитного поля.^{80–82} Облучаемый импульсом лазера раствор помещали внутрь катушки Гельмгольца, позволяющей изменять поле за время 1 нс в пределах ± 2 мТл с варьируемым временем задержки между импульсом и переключением поля. Затем раствор быстро перемещали в магнит спектрометра ЯМР для измерения ХПЯ. В экспериментах для ион-радикальных пар (нафталин- d_8)⁺ \cdot /(1,2-цианоэтилен)⁻ \cdot в зависимости ХПЯ от времени задержки при переключении поля от 2.3 до 0 мТл наблюдали осцилляции, вызванные СТВ в анион-радикале. Форма этих кривых (рис. 21) оказалась зависимой от концентрации акцептора электрона, что авторы объяснили влиянием вырожденного электронного обмена.

V. Заключение

Метод квантовых биений в рекомбинационной люминесценции хорошо зарекомендовал себя при изучении короткоживущих ион-радикалов в растворах со временами жизни вплоть до единиц наносекунд. Реализованы экспериментальные подходы и созданы теоретические основы для получения из эксперимента уникальной информации об этих частицах. С помощью квантовых биений удастся определять их константы СТВ, в некоторых случаях знаки констант СТВ, значения g -факторов, времена парамагнитной релаксации, долю спин-коррелированных радикальных пар в радиационных треках. Главными преимуществами метода квантовых биений по сравнению с обычным методом ЭПР являются его высокая чувствительность и разрешение во времени. Высокая чувствительность обусловлена тем, что измеряется интенсивность света, которую при современных возможностях можно регистрировать на уровне единичных фотонов. Поэтому метод квантовых биений позволяет изучать ион-радикальные пары вплоть до их стационарных концентраций ~ 100 пар на образец, что на много порядков превосходит

чувствительность метода ЭПР. В то же время по сравнению с методом ОД ЭПР, который основан на тех же свойствах ион-радикальных пар, метод квантовых биений обладает возможностью наблюдать за химическими превращениями РП в наносекундном диапазоне времени.

Очевидным ограничением метода является необходимость подбора условий, при которых происходит рекомбинационная флуоресценция с заметным квантовым выходом и временем флуоресценции короче желаемого временного разрешения в эксперименте. Представляющие интерес ион-радикалы в большинстве случаев образуются из молекул, которые не являются люминофорами. Это ограничение легко устранить, подобрав в качестве партнера (акцептора заряда противоположного знака) подходящий люминофор. Определенные проблемы могут возникнуть при изучении ион-радикалов в полярных растворителях. Например, в этом случае энергии, выделяемой при рекомбинации ион-радикалов, может оказаться недостаточно для образования возбужденной молекулы люминофора из-за большой энергии поляризации. Эти проблемы еще предстоит исследовать, поскольку в полярных растворителях эксперименты практически не проводились.

Перспективы применения метода квантовых биений связаны прежде всего с расширением круга исследуемых ион-радикалов, недоступных для изучения в растворах другими методами из-за их короткого времени жизни. Это могут быть ион-радикалы элементоорганических соединений или галогенсодержащих соединений, спиновых ловушек, биологически активных веществ и т.д.

Другое перспективное направление связано с применением лазерных методов генерации ион-радикальных пар. Процессы фотоионизации находятся в сфере интересов многих химиков и физиков, и рассмотренные методы могли бы получить более широкое применение. Интерпретация результатов фотохимических экспериментов может оказаться более простой, поскольку эффекты перекрестной рекомбинации, типичные для радиационных треков, будут отсутствовать при фотогенерации пар. При этом метод квантовых биений мог бы дать дополнительную информацию о первичном акте образования пар при фотоионизации в растворах, многие детали которого до сих пор не изучены.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 1) и Программы по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (грант НШ-5078.2006.3)

Литература

1. А.Л.Бучаченко, Р.З.Сагдеев, К.М.Салихов. *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*. Наука, Новосибирск, 1978
2. К.М.Салихов, Ю.Н.Молин, Р.З.Сагдеев, А.Л.Бучаченко. *Spin Polarization and Magnetic Effects in Chemical Reactions*. Elsevier, Amsterdam, 1984
3. *Dynamic Spin Chemistry: Magnetic Controls and Spin Dynamics of Chemical Reactions*. (Eds S.Nagakura, H.Hayashi, T.Azumi). Wiley; Kodansha, Tokyo, 1998
4. H.Hayashi. *Introduction to Dynamic Spin Chemistry. Magnetic Field Effects on Chemical and Biochemical Reactions. (World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry. Vol. 8)*. World Sci. Publ., River Edge, NJ, 2004
5. U.E.Steiner, T.Ulrich. *Chem. Rev.*, **89**, 51 (1989)
6. Y.Tanimoto, Y.Fujiwara. In *Handbook of Photochemistry and Photobiology. Vol. 1. Inorganic Photochemistry*. (Ed. H.S.Nalwa). American Sci. Publ., Stevenson Ranch, 2003. P. 413
7. K.Schulten. In *Advances in Solid State Physics. Vol. 22*. (Ed. J.Treusch). Vieweg, Braunschweig, 1982. P. 61
8. N.J.Turro. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **80**, 609 (1983)
9. S.G.Boxer, C.E.D.Chidsey, M.G.Roelofs. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 389 (1983)
10. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **62**, 1139 (1993)
11. B.Brocklehurst. *Radiat. Phys. Chem.*, **50**, 213 (1997)
12. A.L.Buchachenko. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 2243 (2000)
13. Yu.N.Molin. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 7 (1999)
14. B.Brocklehurst. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 301 (2002)
15. S.Tero-Kubota, A.Katsuki, Y.Kobori. *J. Photochem. Photobiol., C*, **2**, 17 (2001)
16. H.Murai. *J. Photochem. Photobiol., C*, **3**, 183 (2003)
17. Yu.N.Molin. *Mendeleev Commun.*, 85 (2004)
18. C.R.Timmel, K.V.Henbest. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **362**, 2573 (2004)
19. H.Hayashi, Y.Sakaguchi. *J. Photochem. Photobiol., C*, **6**, 25 (2005)
20. R.Bittl, S.Weber. *Biochim. Biophys. Acta*, **1707**, 117 (2005)
21. H.Hayashi. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **49**, 137 (2002)
22. Е.Б.Александров, Г.И.Хвостенко, М.П.Чайка. *Интерференция атомных состояний*. Наука, Москва, 1991
23. R.T.Carter, J.R.Huber. *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 305 (2000)
24. D.W.Werst. *Chem. Phys. Lett.*, **251**, 315 (1996)
25. L.M.Bollinger, G.E.Thomas. *Rev. Sci. Instrum.*, **32**, 1044 (1961)
26. J.Klein, R.Voltz. *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 1214 (1976)
27. J.Klein, R.Voltz. *Can. J. Chem.*, **55**, 2102 (1977)
28. B.Brocklehurst. *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 245 (1976)
29. B.Brocklehurst. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **63**, 96 (1977)
30. О.А.Анисимов, В.Л.Бизяев, Н.Н.Лукзен, В.М.Григорьянц, Ю.Н.Молин. *Chem. Phys. Lett.*, **101**, 131 (1983)
31. О.А.Анисимов, В.Л.Бизяев, Н.Н.Лукзен, В.М.Григорьянц, Ю.Н.Молин. *Докл. АН СССР*, **272**, 383 (1983)
32. А.В.Веселов, В.И.Мелехов, О.А.Анисимов, Ю.Н.Молин. *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 263 (1987)
33. А.В.Веселов, В.И.Мелехов, О.А.Анисимов, Ю.Н.Молин. *Докл. АН СССР*, **297**, 1399 (1987)
34. А.В.Веселов, В.Л.Бизяев, В.И.Мелехов, О.А.Анисимов, Ю.Н.Молин. *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 567 (1989)
35. В.М.Григорьянц, Б.М.Таджиков, О.М.Усов, Ю.Н.Молин. *Докл. АН*, **346**, 478 (1996)
36. В.М.Григорьянц, В.М.Таджиков, О.М.Усов, Ю.Н.Молин. *Chem. Phys. Lett.*, **246**, 392 (1995)
37. О.М.Усов, Д.В.Сташ, В.М.Таджиков, Ю.Н.Молин. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7711 (1997)
38. О.М.Усов, В.М.Григорьянц, Б.М.Таджиков, Ю.Н.Молин. *Докл. АН*, **349**, 780 (1996)
39. О.М.Усов. Дис. канд. хим. наук. ИХКиГ СО РАН, Новосибирск, 1997
40. О.М.Усов, В.М.Григорьянц, В.М.Таджиков, Ю.Н.Молин. *Radiat. Phys. Chem.*, **49**, 237 (1997)
41. S.V.Anishchik, O.M.Usov, O.A.Anisimov, Yu.N.Molin. *Radiat. Phys. Chem.*, **51**, 31 (1998)
42. В.А.Багрянский, О.М.Усов, В.И.Боровков, Т.В.Кобзева, Ю.Н.Молин. *Chem. Phys.*, **255**, 237 (2000)
43. B.Brocklehurst, R.S.Dixon, E.M.Gardy, V.J.Lopata, M.J.Quinn, A.Singh, F.P.Sargent. *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 361 (1974)
44. B.Brocklehurst. *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 357 (1974)
45. В.А.Багрянский, О.М.Усов, Н.Н.Лукзен, Ю.Н.Молин. *Appl. Magn. Reson.*, **12**, 505 (1997)
46. Т.В.Кобзева, В.А.Багрянский, Ю.Н.Молин. *Докл. АН*, **387**, 506 (2002)
47. B.Brocklehurst. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1079 (1997)
48. J.M.Jung. *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 190 (2003)
49. С.В.Анищик, В.М.Григорьянц, И.В.Шеболаев, Ю.Д.Черноусов, О.А.Анисимов, Ю.Н.Молин. *Приборы и техника эксперимента*, (4), 74 (1989)
50. В.А.Багрянский, В.И.Боровков, Ю.Н.Молин, М.П.Егоров, О.М.Нефедов. *Mendeleev Commun.*, 132 (1997)
51. В.А.Багрянский, В.И.Боровков, Ю.Н.Молин, М.П.Егоров, О.М.Нефедов. *Chem. Phys. Lett.*, **295**, 230 (1998)
52. В.А.Багрянский, В.И.Боровков, Ю.Н.Молин. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 924 (2004)
53. В.А.Багрянский. Дис. д-ра физ.-мат. наук. КФТИ РАН, Казань, 2006

54. V.I.Borovkov, V.A.Bagryansky, Yu.N.Molin, M.P.Egorov, O.M.Nefedov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 2027 (2003)
55. V.I.Borovkov, N.P.Gritsan, I.V.Yeletsikh, V.A.Bagryansky, Yu.N.Molin. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 12752 (2006)
56. В.И.Боровков, Н.П.Грицан, В.А.Багрянский, Ю.Н.Молин. *Докл. АН*, **413**, 202 (2007)
57. V.I.Borovkov, K.L.Ivanov, V.A.Bagryansky, Yu.N.Molin. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4622 (2006)
58. V.A.Bagryansky, M.M.Vyushkova, I.V.Beregovaya, L.N.Shchegoleva, V.I.Borovkov, P.A.Potashov, N.N.Lukzen, Yu.N.Molin. In *The 5th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2006)*. (Book of Abstracts). Novosibirsk, 2006. P. 43
59. V.I.Borovkov, Yu.N.Molin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2119 (2004)
60. V.I.Borovkov, Yu.N.Molin. *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 422 (2004)
61. В.И.Боровков, Ю.Н.Молин. *Докл. АН*, **396**, 633 (2004)
62. В.И.Боровков, И.В.Елецких. *Приборы и техника эксперимента*, (1), 90 (2005)
63. С.В.Анищик, В.И.Боровков, В.И.Иванников, Ю.Д.Черноусов, И.В.Шеболаев. *Приборы и техника эксперимента*, (2007) (в печати)
64. В.А.Багрянский, В.И.Боровков, Ю.Н.Молин. *Докл. АН*, **382**, 794 (2002)
65. V.A.Bagryansky, V.I.Borovkov, Yu.N.Molin. *Mol. Phys.*, **100**, 1071 (2002)
66. V.I.Borovkov, P.A.Potashov, L.N.Shchegoleva, V.A.Bagryansky, Yu.N.Molin. *J. Phys. Chem. A*, (2007) (in the press)
67. B.Brocklehurst. *Nature (London)*, **221**, 921 (1969)
68. B.Brocklehurst. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **72**, 1869 (1976)
69. K.Schulten, P.G.Wolynes. *J. Chem. Phys.*, **68**, 3292 (1978)
70. D.V.Stass, N.N.Lukzen, B.M.Tadjikov, V.M.Grigoryantz, Yu.N.Molin. *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 533 (1995)
71. В.А.Багрянский. *Докл. АН*, **402**, 781 (2005)
72. V.A.Bagryansky, K.L.Ivanov, V.I.Borovkov, N.N.Lukzen, Yu.N.Molin. *J. Chem. Phys.*, **122**, 224503 (2005)
73. M.V.Fedin, P.A.Purtov, E.G.Bagryanskaya. *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 395 (2001)
74. R.A.Marcus. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964)
75. Ч.Сликтер. *Основы магнитного резонанса*. Мир, Москва, 1981
76. M.G.Townsend, S.I.Weissman. *J. Chem. Phys.*, **32**, 309 (1960)
77. M.R.Das Stephen, B.Wagner, J.H.Freed. *J. Chem. Phys.*, **52**, 5404 (1970)
78. B.M.Tadjikov, D.V.Stass, Y.N.Molin. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 377 (1997)
79. Y.Iwasaki, K.Maeda, H.Murai. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2961 (2001)
80. E.G.Bagryanskaya, V.R.Gorelik, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **264**, 655 (1997)
81. S.R.Shakirov, T.N.Makarov, E.G.Bagryanskaya, R.Z.Sagdeev. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3672 (2001)
82. T.N.Makarov, E.G.Bagryanskaya, S.R.Shakirov, N.N.Lukzen, R.Z.Sagdeev. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 252 (2000)

QUANTUM BEATS IN RADICAL PAIRS

V.A.Bagryansky, V.I.Borovkov, Yu.N.Molin

*Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330-7350*

The scope of application of the phenomenon of quantum beats in spin correlated radical pairs for the investigation of properties of short-lived (with lifetimes of up to several nanoseconds) radicals in liquid solutions is considered. The theoretical approaches to the description of this phenomenon and modern experimental data are analysed.

Bibliography — 82 references.

Received 9th April 2007